

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-199211  
 (43)Date of publication of application : 27.07.1999

(51)Int.Cl.

C01B 31/04  
 H01M 4/02  
 H01M 4/38  
 H01M 10/40

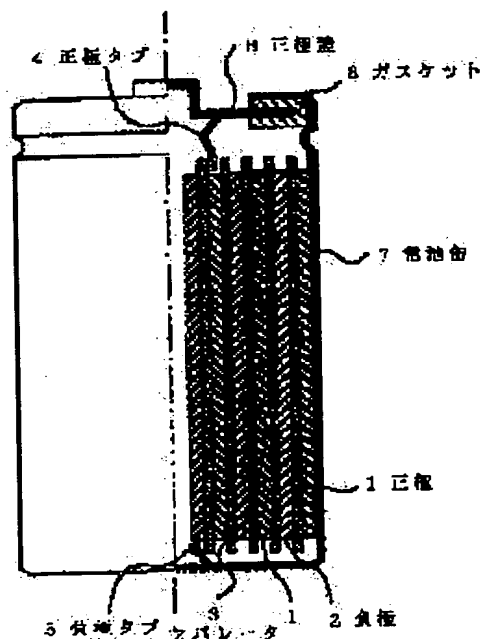
(21)Application number : 10-008151  
 (22)Date of filing : 20.01.1998

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD  
 (72)Inventor : TAKEI KOICHI  
 ISHII YOSHITO  
 NISHIDA TATSUYA  
 FUJITA ATSUSHI  
 YAMADA KAZUO

(54) GRAPHITE PARTICLE, ITS PRODUCTION, LITHIUM SECONDARY BATTERY AND NEGATIVE POLE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery excellent in rapid charge and discharge property, cycle property, irreversible capacity at the first cycle or the like, a graphite particle for obtaining the same and a producing method therefor.  
 SOLUTION: The graphite particle has a particle structure, which is formed by aggregating or bonding plural flat particles so that oriented surfaces are non-parallel to each other, and is covered with an amorphous carbon on the particle surface. The producing method of the graphite particle comprises forming a graphite particle by a method containing a process for mixing a graphitizable aggregate or a graphite, a graphitizable binder and a graphitizing catalyst, a firing and graphitizing process and a pulverizing process, and next, covering the surface of the graphite particle with an organic high molecular compound and amorphously carbonizing the organic high molecular compound. The negative pole for the lithium secondary battery contains graphite particle or the graphite particle produced by this method, and the lithium secondary battery is obtained by using graphite particle or the graphite particle produced by this method as a negative pole material.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199211

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 1 B 31/04  
H 0 1 M 4/02  
4/38  
10/40

識別記号  
1 0 1

F I  
C 0 1 B 31/04  
H 0 1 M 4/02  
4/38  
10/40  
1 0 1 B  
D  
Z  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-8151  
(22) 出願日 平成10年(1998) 1月20日

(71) 出願人 000004455  
日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号  
(72) 発明者 武井 康一  
茨城県日立市鮎川町三丁目 3 番 1 号 日立  
化成工業株式会社山崎工場内  
(72) 発明者 石井 義人  
茨城県日立市鮎川町三丁目 3 番 1 号 日立  
化成工業株式会社山崎工場内  
(72) 発明者 西田 達也  
茨城県日立市鮎川町三丁目 3 番 1 号 日立  
化成工業株式会社山崎工場内  
(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

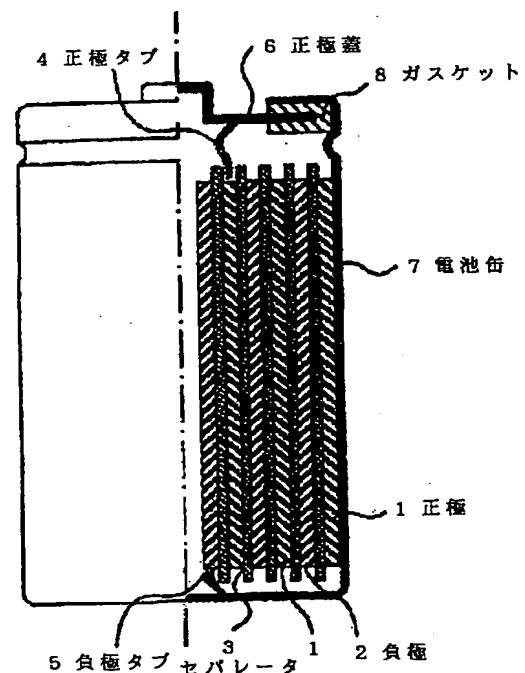
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒鉛粒子、その製造法、リチウム二次電池及びその負極

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等に優れたリチウム二次電池と、それを得るための黒鉛粒子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 偏平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた粒子構造を有し、その粒子表面が非晶質炭素で被覆されてなる黒鉛粒子、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛、黒鉛化可能なバインダ及び黒鉛化触媒を混合する工程、焼成・黒鉛化する工程、粉碎する工程を含む方法により黒鉛粒子を作製し、次いで有機高分子化合物で前記黒鉛粒子表面を被覆し、前記有機高分子化合物を非晶質炭素化することを特徴とする黒鉛粒子の製造法、前記黒鉛粒子又は前記の製造法により得られる黒鉛粒子を含有してなるリチウム二次電池用負極並びに前記黒鉛粒子又は前記の製造法により得られる黒鉛粒子を負極材として用いてなるリチウム二次電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 偏平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた粒子構造を有し、その粒子表面が非晶質炭素で被覆されてなる黒鉛粒子。

【請求項 2】 黒鉛化可能な骨材又は黒鉛、黒鉛化可能なバインダ及び黒鉛化触媒を混合する工程、焼成・黒鉛化する工程、粉碎する工程を含む方法により黒鉛粒子を作製し、次いで有機高分子化合物で前記黒鉛粒子表面を被覆し、前記有機高分子化合物を非晶質炭素化することとを特徴とする黒鉛粒子の製造法。

【請求項 3】 請求項 1 記載の黒鉛粒子又は請求項 2 記載の製造法により得られる黒鉛粒子を含有してなるリチウム二次電池用負極。

【請求項 4】 黒鉛粒子と有機系結着剤の混合物を、集電体と一体化してなる請求項 3 記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 5】 請求項 1 記載の黒鉛粒子又は請求項 2 記載の製造法により得られる黒鉛粒子を負極材として用いてなるリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、黒鉛粒子、その製造法、リチウム二次電池及びその負極に関する。更に詳しくは、ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等に用いるのに好適な、急速充放電特性、サイクル特性及び安全性等に優れたリチウム二次電池とそれを得るための黒鉛粒子、その製造法、リチウム二次電池用負極に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来黒鉛粒子は、例えば天然黒鉛粒子、コークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子、有機系高分子材料、ピッチ等を黒鉛化した人造黒鉛粒子、これらを粉碎した黒鉛粒子などがある。これらの粒子は、有機系結着剤及び有機溶剤と混合して黒鉛ペーストとし、この黒鉛ペーストを銅箔の表面に塗布し、溶剤を乾燥させてリチウムイオン二次電池用負極として使用されている。例えば、特公昭 62-23433 号公報に示されるように、負極に黒鉛を使用することでリチウムのデンドライトによる内部短絡の問題を解消し、サイクル特性の改良を図っている。

【0003】しかしながら、黒鉛結晶が発達している天然黒鉛粒子及びコークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子は、c 軸方向の結晶の層間の結合力が、結晶の面方向の結合に比べて弱いので、粉碎により黒鉛層間の結合が切れ、アスペクト比の大きい、いわゆる鱗状の黒鉛粒子となる。この鱗状の黒鉛粒子は、アスペクト比が大きいため、バインダと混練して集電体に塗布して電極を作製した時に、鱗状の黒鉛粒子が集電体の面方向に配向し、その結果、黒鉛粒子へのリチウムの吸蔵・放出の繰り返しによって発生する c 軸方向の歪みにより電極内部の破壊

が生じ、サイクル特性が低下する問題があるばかりでなく、急速充放電特性が悪くなる傾向がある。さらに、アスペクト比の大きな鱗状の黒鉛粒子は、比表面積が大きいため、集電体との密着性が悪く、多くのバインダが必要となる問題点がある。集電体との密着性が悪いと、集電効果が低下し、放電容量、急速充放電特性、サイクル特性等が低下する問題がある。

【0004】また、比表面積が大きな鱗状黒鉛粒子は、これを用いたリチウム二次電池の第一回サイクル目の不可逆容量が大きいという問題がある。さらに、比表面積の大きな鱗状黒鉛粒子は、リチウムを吸蔵した状態での熱安定性が低く、リチウム二次電池用負極材料として用いた場合、安全性に問題がある。そこで、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量に優れ、低比表面積であって、安全性を改善できる黒鉛粒子が要求されている。また、黒鉛粒子を用いて負極を作製した場合、黒鉛ペーストの粘度が高く集電体への塗工性に問題があったり、電極成形条件によって、電極面内に電極密度が過剰に高くなる部分が発生するような黒鉛粒子を用いると、その結果として電解液に対する濡れ性が悪くなり充放電特性が悪化する等の問題があることが明らかとなった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】請求項 1 記載の発明は、リチウム二次電池の負極材料として用いた際に、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等に優れるとともに、黒鉛ペーストの粘度が大きく低下し、その結果として集電体への塗布性が大きく改善され、また加圧成形時の過剰な高密度化が抑制され、その結果として電極面内での密度バラツキが抑制され、優れた充放電特性を有するリチウム二次電池が得られる黒鉛粒子を提供するものである。請求項 2 記載の発明は、リチウム二次電池の負極材料として用いた際に、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等に優れるとともに、黒鉛ペーストの粘度が大きく低下し、その結果として集電体への塗布性が大きく改善され、また加圧成形時の過剰な高密度化が抑制され、その結果として電極面内での密度バラツキが抑制され、優れた充放電特性を有するリチウム二次電池が得られる黒鉛粒子が容易に製造できる方法を提供するものである。

【0006】請求項 3 及び 4 記載の発明は、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等に優れるとともに、電極面内での密度バラツキが抑制され、優れた充放電特性を有するリチウム二次電池用負極を提供するものである。請求項 5 記載の発明は、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等に優れるとともに、電極面内での密度バラツキが抑制され、優れた充放電特性を有するリチウム二次電池を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた粒子構造を有し、その粒子表面が非晶質炭素で被覆されてなる黒鉛粒子に関する。また本発明は、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛、黒鉛化可能なバインダ及び黒鉛化触媒を混合する工程、焼成・黒鉛化する工程、粉碎する工程を含む方法により黒鉛粒子を作製し、次いで有機高分子化合物で前記黒鉛粒子表面を被覆し、前記有機高分子化合物を非晶質炭素化することを特徴とする黒鉛粒子の製造法に関する。また本発明は、前記黒鉛粒子又は前記の製造法により得られる黒鉛粒子を含有してなるリチウム二次電池用負極に関する。また本発明は、黒鉛粒子と有機系結着剤の混合物を、集電体と一体化してなる前記リチウム二次電池用負極に関する。さらに本発明は、前記黒鉛粒子又は前記の製造法により得られる黒鉛粒子を負極材として用いてなるリチウム二次電池に関する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の黒鉛粒子は、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させてなる構造の黒鉛粒子であり、その表面の一部または全部が非晶質炭素で被覆されているものである。本発明において、扁平状の粒子とは、長軸と短軸を有する形状の粒子のことであり、完全な球状でないものをいう。例えば鱗状、鱗片状、一部の塊状等の形状のものがこれに含まれる。複数の扁平状の粒子において、配向面が非平行とは、それぞれの粒子の形状において有する扁平した面、換言すれば最も平らに近い面を配向面として、複数の粒子がそれぞれの配向面を一定の方向にそろえることなく集合している状態をいう。

【0009】個々の扁平状の粒子は、材質的には、黒鉛化された骨材または黒鉛であることが好ましい。この黒鉛粒子において扁平状の粒子は集合又は結合しているが、結合とは互いの粒子がバインダー等を介して接着されている状態をいい、集合とは互いの粒子がバインダー等で接着されているが、その形状等に起因して、その集合体としての形状を保っている状態をいう。機械的な強度の面から、結合しているものが好ましい。該黒鉛粒子を負極に使用すると、集電体上に黒鉛結晶が配向し難く、負極黒鉛にリチウムを吸蔵・放出し易くなるため、得られるリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性を向上させることができる。

【0010】本発明では、このような黒鉛粒子の表面の一部または全部を非晶質炭素で被覆することが重要である。非晶質炭素は、一般に有機高分子化合物を炭化して得られる。リチウム二次電池の負極として、非晶質炭素と黒鉛粒子を単に混合したものをを用いた場合には、塗布性の改善や電極密度の過剰な上昇を抑制するためにはかなり多量の非晶質炭素を添加する必要があるが、非晶質炭素の充放電容量が一般に小さいことから混合物の充放電

容量が大きく低下し、高容量のリチウム二次電池を得ることができなくなる。

【0011】黒鉛粒子表面を被覆する非晶質炭素の出発材料となる有機高分子化合物の種類及びこれを炭化して得られる非晶質炭素の被覆量については特に制限はない。有機高分子化合物としては、フェノール樹脂、フルフリルアルコール樹脂、セルロース樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂などの固相で炭素化する樹脂、また各種ピッチ類（原油ピッチ、ナフサピッチ、アスファルトピッチ、コールタールピッチ、分解ピッチ等）などのような液相で炭素化する有機高分子化合物が挙げられる。黒鉛粒子表面を被覆する非晶質炭素の量としては、被覆前の黒鉛粒子重量に対して0.1重量%以上であることが好ましく、その被覆による効果と、充放電容量のバランスから、0.1～20重量%であることがより好ましく、1～15重量%であることがさらに好ましい。

20 【0012】本発明の黒鉛粒子のアスペクト比は5以下であることが、集電体上で扁平状粒子が配向し難くなり、リチウムイオン二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性を一層向上させることができるので好ましく、3以下であることがより好ましい。なお、アスペクト比は、黒鉛粒子の長軸方向の長さをA、短軸方向の長さをBとしたとき、 $A/B$ で表される。本発明におけるアスペクト比は、顕微鏡で黒鉛粒子を拡大し、任意に100個の黒鉛粒子を選択し、 $A/B$ を測定し、その平均値をとったものである。

30 【0013】上記本発明の黒鉛粒子は、前記黒鉛化可能な骨材又は黒鉛、黒鉛化可能なバインダ及び黒鉛化触媒を混合する工程、焼成・黒鉛化する工程、粉碎する工程を含む方法により黒鉛粒子を作製し、次いで有機高分子化合物で前記黒鉛粒子表面を被覆し、次いで前記有機高分子化合物を非晶質炭素化することにより得ることができる。黒鉛化可能な骨材としては、フルードコークス、ニードルコークス等の各種コークス類、樹脂の炭化物などが使用可能である。中でも、ニードルコークス等の黒鉛化しやすいコークス粉末が好ましい。また黒鉛としては、例えば天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末等が使用できるが粉末状であれば特に制限はない。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛の粒径は、本発明で作製する黒鉛粒子の粒径より小さいことが好ましい。

40 【0014】黒鉛化可能なバインダとしては、例えば、石炭系、石油系、人造等の各種ピッチ、タール、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などの有機系材料が挙げられる。バインダの配合量は、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛に対し、5～80重量%添加することが好ましく、10～80重量%添加することがより好ましく、15～80重量%添加することがさらに好ましい。バインダの量が多す

ざたり少なすぎると、作製する黒鉛粒子のアスペクト比及び比表面積が大きくなり易い。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛とバインダの混合方法は、特に制限はなく、ニーダー等を用いて行われるが、バインダの軟化点以上の温度で混合することが好ましい。具体的にはバインダがピッチ、タール等の際には、50～300℃が好ましく、熱硬化性樹脂の場合には、20～100℃が好ましい。

【0015】黒鉛化触媒としては、例えば鉄、ニッケル、チタン、ケイ素、硼素等の金属、これらの炭化物、酸化物などの黒鉛化触媒が使用できる。これらの中で、ケイ素または硼素の、炭化物または酸化物が好ましい。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに対して、黒鉛化触媒は1～50重量%添加し混合することが好ましい。1重量%未満であると黒鉛粒子の結晶の発達が悪くなり、充放電容量が低下する傾向にある。一方、50重量%を超えると、均一に混合することが困難となり、作業性が低下する傾向にある。

【0016】混合工程の後に、焼成・黒鉛化工程、粉碎工程をとるが、その順番は特に制限されない。例えば、混合した材料を、焼成・黒鉛化した後、粉碎することができる。また、バインダーとして熱硬化性樹脂を用いたり、焼成・黒鉛化前にバインダーの不融化处理を行う等の場合は、先に粉碎してから焼成・黒鉛化することもできる。焼成は前記混合物が酸化し難い雰囲気で行うことが好ましく、例えば窒素雰囲気中、アルゴンガス中、真空中で焼成する方法が挙げられる。黒鉛化の温度は2000℃以上が好ましく、2500℃以上であることが好ましく、2800～3200℃であることがさらに好ましい。黒鉛化温度が低いと、黒鉛の結晶の発達が悪くなると共に、黒鉛化触媒が作製した黒鉛粒子に残存し易くなり、いずれの場合も充放電容量が低下する傾向がある。一方、黒鉛化の温度が高すぎると、黒鉛が昇華することがある。

【0017】粉碎工程において、粉碎方法については特に制限を設けないが、ジェットミル、振動ミル、ピンミル、ハンマーミル等の既知の方法を用いることができる。粉碎後の平均粒子径は1～100μmが好ましく、10～50μmがより好ましい。平均粒子径が大きすぎる場合、作製した電極表面に凸凹ができ易くなる。

【0018】焼成・黒鉛化する工程及び粉碎する工程を経て得られる黒鉛粒子は、次いで、有機高分子化合物で前記黒鉛粒子表面を被覆し、次いで前記有機高分子化合物を非晶質炭素化する。有機高分子化合物を被覆する方法としては、有機高分子化合物を溶解した溶液に浸漬し、溶媒を除去し、黒鉛粒子表面に有機高分子化合物皮膜を形成する方法がある。有機高分子化合物を溶解する溶媒については特に制限はなく、使用する有機高分子化合物を溶解する溶媒であればいずれも使用できる。溶媒の除去方法については、黒鉛粒子・有機高分子化合物溶液を常圧または減圧下で加熱乾燥する方法、有機高分子

化合物溶液が付着した黒鉛粒子をろ過して乾燥する方法などが採用できる。

【0019】次いで、得られた有機高分子化合物被膜を形成した黒鉛粒子の該被膜を非晶質炭素化するが、これは一般に、非酸化性雰囲気中で加熱して有機高分子化合物を炭化することにより行うことができる。非酸化性雰囲気としては、例えば、窒素雰囲気中、アルゴンガス中、真空中が挙げられる。加熱する温度については、有機高分子化合物が実質的に炭化する温度であればよく、600℃以上が好ましく、600～1200℃がより好ましい。

【0020】前記黒鉛粒子又は前記の製造法により得られる黒鉛粒子は、本発明のリチウム二次電池用負極の材料として使用できる。例えば、黒鉛粒子を有機系結着剤、さらに必要に応じて溶剤と混合し、得られるペーストを集電体と一体化してリチウム二次電池用負極とすることができる。得られるペーストは、シート状、ペレット状等の形状に成形することができる。有機系結着剤としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、イオン導電性の大きな高分子化合物が使用できる。前記イオン導電率の大きな高分子化合物としては、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル等が使用できる。有機系結着剤の中では、イオン伝導率の大きな高分子化合物が好ましく、ポリフッ化ビニリデンが特に好ましい。

【0021】有機系結着剤の含有量は、黒鉛粒子と有機系結着剤との総量に対して3～20重量%含有することが好ましい。溶剤としては特に制限はなく、N-メチル2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、イソプロパノール等が用いられる。溶剤の量に特に制限はなく、所望の粘度に調整できればよいが、通常ペーストに対して、30～70重量%用いられることが好ましい。

【0022】上記ペーストを集電体と一体化し、リチウム二次電池用負極とするには、粘度を調整したペーストを、例えば集電体に塗布し乾燥する方法がある。集電体としては、例えばニッケル、銅等の箔、メッシュなどが使用できる。また一体化は、例えばロール、プレス等の加圧成形法で行うことができる。

【0023】このようにして得られたリチウム二次電池用負極は、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマ二次電池等のリチウム二次電池に使用できる。リチウムイオン二次電池においては、通常、上記負極を、セパレータを介して正極を対向して配置し、電解液を注入する。またリチウムポリマ二次電池においては、通常、正極と高分子固体電解質を組み合わせ製造される。本発明のリチウム二次電池は、従来の炭素材料を用いたリチウム二次電池と比較して、急速充放電特性、サイクル特性に優れ、不可逆容量が小さく、特に安全性に優れる。

□

【0024】本発明におけるリチウム二次電池の正極に用いられる材料については特に制限はなく、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等を単独又は混合して使用することができる。電解液としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 等のリチウム塩を、例えばエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート等の非水系溶剤に溶解したいわゆる有機電解液、ポリフッ化ビニリデン等の高分子固体電解質に含ませた固体有機電解液を使用することができる。

【0025】セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はこれらを組み合わせたものを使用することができる。なお、図1に円筒型リチウムイオン二次電池の一例の一部断面正面図を示す。図1において、1は正極、2は負極、3はセパレータ、4は正極タブ、5は負極タブ、6は正極蓋、7は電池缶及び8はガasketである。

#### 【0026】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

#### 実施例1～5

##### (1) 黒鉛粒子の調製

平均粒径が $5\mu\text{m}$ のコークス粉末50重量部、タールピッチ20重量部、平均粒径が $48\mu\text{m}$ の炭化珪素7重量部及びコールター10重量部を混合し、 $200^\circ\text{C}$ で1時間混合した。得られた混合物を粉碎し、ペレット状に加圧成形し、次いで窒素雰囲気中、 $3000^\circ\text{C}$ で焼成後、ハンマミルを用いて粉碎し、平均粒径が $20\mu\text{m}$ の黒鉛粒子を作製した。この黒鉛粒子のBET法による比表面積は $3.6\text{m}^2/\text{g}$ 、水銀圧入法による細孔径分布測定を行った結果、 $101\sim 105\text{nm}$ の範囲の細孔体積は $0.9\text{cc/g}$ であった。また、得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、アスペクト比を測定した結果、2.0であり、黒鉛粒子の、黒鉛粒子のX線掠角回折による結晶の層間距離 $d$ (002)は $33.61\text{nm}$ 及び結晶子の大きさ $L_c$ (002)は $100\text{nm}$ 以上であった。さらに、得られた黒鉛粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)写真によれば、この黒鉛粒子は、扁平状の粒子が複数、配向面が非平行となるように集合又は結合した構造をしていた。

##### 【0027】(2) 非晶質炭素被覆黒鉛粒子の調製

(1)で調製した黒鉛粒子100重量部をノボラック型フェノール樹脂メタノール溶液(日立化成工業(株)製、VP-13N、固形分含有量50重量%)160重量部に浸漬、分散して黒鉛粒子・フェノール樹脂混合溶液を作製した。用いたフェノール樹脂の残炭率は47%( $800^\circ\text{C}$ 、窒素雰囲気中焼成で測定)である。この溶液をろ過、乾燥してフェノール樹脂を被覆した黒鉛粒子を得た。フェノール樹脂・メタノール溶液の濃度と得られた

□

黒鉛粒子のフェノール樹脂被覆量との関係を表1に示す。次いで、このフェノール樹脂被覆黒鉛粒子を窒素中 $800^\circ\text{C}$ で焼成してフェノール樹脂を炭化し、非晶質炭素で被覆された黒鉛粒子を得た。得られた非晶質炭素被覆黒鉛粒子の被覆炭素量を表1に示す。

##### 【0028】(3) 黒鉛ペーストの粘度の測定

得られた非晶質炭素被覆黒鉛粒子90重量%に、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフ化ビニリデン(PVDF)を固形分で10重量%加えて混練して黒鉛ペーストを作製した。この黒鉛ペーストについて測定した粘度を表1に示す。フェノール樹脂を炭化して表面を被覆することにより、黒鉛ペーストの粘度が大きく低下することが分かる。

##### 【0029】(4) 加圧成形時の密度上昇挙動

得られた非晶質炭素被覆黒鉛粒子の加圧成形時のかさ密度の変化挙動を測定した。黒鉛粒子を加圧し、かさ密度が $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ となる時の加圧圧力を求めた。その結果を表1に示す。フェノール樹脂を炭化して黒鉛粒子表面に炭素を被覆することにより、かさ密度が $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ となる圧力が大きく増加し、粒子強度が向上することが分かる。

##### 【0030】(5) リチウム二次電池の作製

(3)で作製した黒鉛ペーストを厚さ $10\mu\text{m}$ の圧延銅箔に塗布し、さらに乾燥し、面圧 $490\text{Mpa}$ ( $0.5\text{トン}/\text{cm}^2$ )の圧力で圧縮成形し、試料電極とした。黒鉛粒子層の厚さは $90\mu\text{m}$ 及び密度は $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ とした。作製した試料電極を3端子法による定電流充放電を行い、リチウム二次電池用負極としての評価を行った。図2は実験に用いたリチウム二次電池の概略図である。図2に示すようにガラスセル9に、電解液10として $\text{LiPF}_6$ をエチレンカーボネート(EC)及びジメチルカーボネート(DMC)(ECとDMCは体積比で1:1)の混合溶媒に1モル/リットルの濃度になるように溶解した溶液を入れ、試料電極(負極)11、セパレータ12及び対極(正極)13を積層して配置し、さらに参照電極14を上部から吊るしてリチウム二次電池を作製して行った。対極13及び参照電極14には金属リチウムを使用し、セパレータ12にはポリエチレン微孔膜を使用した。 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で、 $5\text{mV}$ ( $\text{V vs Li}/\text{Li}^+$ )まで充電し、 $1\text{V}$ ( $\text{V vs Li}/\text{Li}^+$ )まで放電する試験を繰り返した。表2に1サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当たりの充電容量、放電容量及び不可逆容量を示す。

##### 【0031】比較例1

実施例の(1)で作製した黒鉛粒子について、非晶質炭素の被覆を行わずに上記(3)～(4)を行い、黒鉛ペースト粘度、加圧成形時の密度上昇挙動を測定した。結果を表1に示す。

##### 【0032】比較例2

□ 実施例の(1)で作製した黒鉛粒子と、非晶質炭素(平

□

均粒子径20 $\mu$ m)を90/10の重量比で秤量し混合した(黒鉛粒子+非晶質炭素)90重量部に対し、N-メチルー2-ピロリドンに溶解したポリ弗化ビニリデン(PVDF)を固形分で10重量%加えて混練して黒鉛ペーストを作製した。この黒鉛ペーストについて上記(3)~(5)を行った。測定した粘度、加圧成形時の密度上昇挙動、リチウム二次電池での充放電容量を表1及び表2に示す。

【0033】比較例3

\*  
表 1

□  
\*比較例2で使用した非晶質炭素(平均粒子径20 $\mu$ m)90重量部に対し、N-メチルー2-ピロリドンに溶解したポリ弗化ビニリデン(PVDF)を固形分で10重量%加えて混練して黒鉛ペーストを作製した。この黒鉛ペーストについて上記(3)~(5)を行った。測定した粘度、加圧成形時の密度上昇挙動、リチウム二次電池での充放電容量を表1及び表2に示す。

【0034】

【表1】

	樹脂溶液濃度 (重量%)	樹脂被覆量 (重量%)	非晶質炭素被覆量 (重量%)	ペースト粘度 <sup>1)</sup> (cP)	加圧圧力 <sup>2)</sup> (kgf/mm <sup>2</sup> )
実施例1	47	23	9.6	12000	400
実施例2	24	11	5.0	12000	280
実施例3	17	8.2	3.7	12500	260
実施例4	12	5.6	2.5	13000	240
実施例5	7	3.7	1.7	14000	200
比較例1	0	0	0	21000	140
比較例2	-	-	10(混合)	19000	260
比較例3	-	-	-	1300	740

1) 25℃、回転数:10rpm

2) 成形体かさ密度が1.6g/cm<sup>3</sup>となる時の成形圧力

【0035】

【表2】

表 2

	非晶質炭素被覆量 (重量%)	第一サイクル充放電試験: (mAh/g)		
		充電容量	放電容量	不可逆容量
実施例1	9.6	403	343	60
実施例2	5.0	405	345	60
実施例3	3.7	405	347	58
実施例4	2.5	406	350	56
実施例5	1.7	408	353	55
比較例2	10(混合)	400	340	60
比較例3	-	340	280	60

【0036】表1に示されるように、本発明で得られた偏平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させてなる黒鉛粒子で、表面が非晶質炭素で被覆されている黒鉛粒子は、非晶質炭素で被覆されていない黒鉛粒子と比較して黒鉛ペースト粘度が低く、また黒鉛粒子と非晶質炭素を単に混合した場合と比較して少ない炭素量で大きな粘度低下が得られ、結果として塗工性が良好であり、さらに成形時のかさ密度上昇が抑制され、その結果として電極成形時の圧力バラツキによる密度バラツキが少なく、また、少量の非晶質炭素被覆量で効果が得られるため表2に示されるように十分な充放電容量が得られる。

【0037】

【発明の効果】請求項1記載の黒鉛粒子は、リチウム二次電池の負極材料として用いた際に、急速充放電特性、  
□ サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等に優れるとともに、黒鉛ペーストの粘度が大きく低下し、その結果として集電体への塗布性が大きく改善され、また加圧成形時の過剰な高密度化が抑制され、その結果として電極面内での密度バラツキが抑制され優れた充放電特性を有するリチウム二次電池が得られるものである。請求項2記載の黒鉛粒子の製造法によれば、リチウム二次電池の負極材料として用いた際に、急速充放電特性、  
□ サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等に優れるとともに、黒鉛ペーストの粘度が大きく低下し、その結果として集電体への塗布性が大きく改善され、また加圧成

(7)

特開平 11-199211

□

形時の過剰な高密度化が抑制され、その結果として電極面内での密度バラツキが抑制され優れた充放電特性を有するリチウム二次電池が得られる黒鉛粒子が容易に製造できる。

【0038】請求項3及び4記載のリチウム二次電池用負極は、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等に優れるとともに、電極面内での密度バラツキが抑制され優れた充放電特性を有する。請求項5記載のリチウム二次電池は、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等に優れるとともに、電極面内での密度バラツキが抑制され優れた充放電特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】円筒型リチウム二次電池の一部断面正面図である。

【図2】実施例及び比較例で充放電特性の測定に用いた

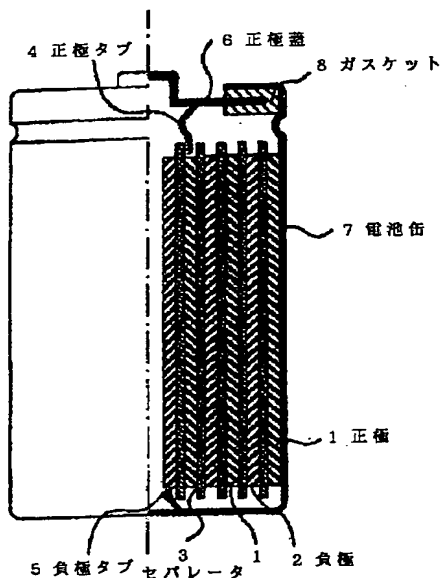
□

リチウム二次電池の概略図である。

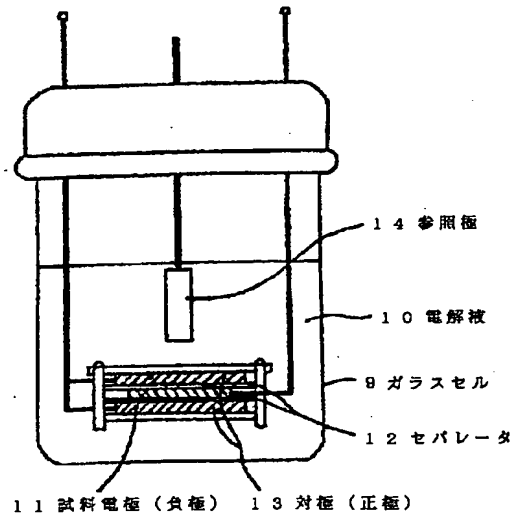
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極タブ
- 5 負極タブ
- 6 正極蓋
- 7 電池缶
- 8 ガasket
- 9 ガラスセル
- 10 電解液
- 11 試料電極（負極）
- 12 セパレータ
- 13 対極（正極）
- 14 参照極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 藤田 淳  
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立  
化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 山田 和夫  
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立  
化成工業株式会社山崎工場内

BEST AVAILABLE COPY